

(11) Publication number :

2001-352101

(43) Date of publication of application : 21.12.2001

(54) LIGHT EMITTING DEVICE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light emitting device having fluorescent substance which absorbs ultraviolet radiation from a light emitting element, converts the wavelength and generates a light, and especially to provide a light emitting device which can generate a light with high luminance, high efficiency and excellent reliability, irrespective of usage environment.

SOLUTION: This light emitting device is provided with a light emitting element wherein at least a light emitting layer is composed of nitride semiconductor; and inorganic phosphor which absorbs at least a part of a light generated from the light emitting element, converts the wavelength and generates fluorescence. The main peak of emission spectrum from the light emitting element is in a range of 360-390 nm. The inorganic phosphor generates fluorescence of infrared and is composed of at least one kind of phosphor selected from $\text{LiAlO}_2\text{:Fe}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$, CdS:Ag , $\text{CdAlO}_3\text{:Cr}$, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Cr}$.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2001-352101

(P 2001-352101A)

(43) 公開日 平成13年12月21日 (2001. 12. 21)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

N 4H001

C 0 9 K 11/08

C 0 9 K 11/08

C 5F041

11/56 C P C

11/56 C P C

Z

11/64 C P B

11/64 C P B

審査請求 未請求 請求項の数 4

O L

(全 1 2 頁)

最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-168493 (P2000-168493)

(22) 出願日 平成12年6月6日 (2000. 6. 6)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 竹亭 諭

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

F ターム (参考) 4H001 CA04 CA05 XA03 XA08 XA13

XA16 XA39 XA48 XA64 YA24

YA26 YA47

5F041 AA11 AA12 CA04 CA34 CA40

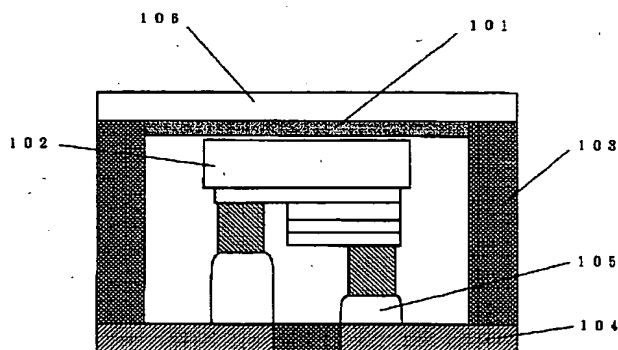
CA58 DA43 DA47 EE25

(54) 【発明の名称】 発光装置

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、発光素子からの紫外発光を吸収し波長変換して発光させる蛍光物質を有する発光装置に係わり、特に使用環境によらず高輝度、高効率且つ信頼性良く発光可能な発光装置に関する。

【解決手段】 本発明は、少なくとも発光層が窒化物半導体である発光素子と、該発光素子が発光する発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して蛍光を発する無機蛍光体とを有する発光装置であって、発光素子からの発光スペクトルが主ピークとして360nmから390nm内にあると共に、無機蛍光体が赤外の蛍光を発し、 $\text{LiAlO}_2:\text{Fe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 、 $\text{CdS}:\text{Ag}$ 、 $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$ から選択される少なくとも一種の蛍光体であることを特徴とする発光装置である。



BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも発光層が窒化物半導体である発光素子と、該発光素子が発光する発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して蛍光を発する無機蛍光体とを有する発光装置であって、

前記発光素子からの発光スペクトルが主ピークとして360nmから390nm内にあると共に、前記無機蛍光体が赤外の蛍光を発し、

$\text{LiAlO}_2:\text{Fe}$ 、

$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 、

$\text{CdS}:\text{Ag}$ 、

$\text{GdAlO}_3:\text{Cr}$ 、

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$ 、

から選択される少なくとも一種の蛍光体であることを特徴とする発光装置。

【請求項2】前記発光素子がn型窒化物系化合物半導体層と、p型窒化物系化合物半導体層との間に、ダブルヘテロ構造となりn型不純物を含む $\text{In}_\alpha\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ 層の活性層を有し、

前記n型不純物濃度が $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 未満、

前記 $\text{In}_\alpha\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ 層の α 値が0より大きく0.1以下、

前記 $\text{In}_\alpha\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ 層の膜厚が100オングストローム以上、1000オングストローム以下の発光素子であることを特徴とする請求項1に記載の発光装置。

【請求項3】前記発光素子がn型窒化物系化合物半導体層と、p型窒化物系化合物半導体層との間に、ダブルヘテロ構造となりn型不純物を含む $\text{In}_\delta\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$ 層の活性層を有し、

前記不純物濃度が $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上、

前記 $\text{In}_\delta\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$ 層の δ 値が0より大きく0.1以下、

前記 $\text{In}_\delta\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$ 層の膜厚が100オングストローム以上の発光素子であることを特徴とする請求項1に記載の発光装置。

【請求項4】前記発光素子がAlを含有するGaN基板上にn型及びp型窒化物系化合物半導体を積層してなる請求項1乃至3に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、LEDディスプレイ、バックライト光源、信号機、光センサー、光プリンターヘッド、照光式スイッチ、インジケータ及び各種照明などに利用される発光装置などに係わる。

【0002】

【従来技術】発光ダイオード（以下、LEDともいう）やレーザーダイオード（以下、LDともいう）は、小型で効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。振動やON/OFF点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。そのため各

種インジケータや種々の光源として利用されている。最近、超高輝度高効率な発光ダイオードとしてRGB

（赤、緑、青色）などの発光ダイオードがそれぞれ開発された。これに伴いRGBの三原色を利用したLEDディスプレイが省電力、長寿命、軽量などの特長を生かして飛躍的に発展を遂げつつある。

【0003】発光ダイオードは使用される発光層の半導体材料、形成条件などによって紫外から赤外まで種々の発光波長を放出させることが可能とされている。また、優れた単色性のピーク波長を有する。

【発明が解決する課題】

【0004】しかしながら、より広い分野において様々な発光波長が高輝度に求められている現在では、十分ではなく、更なる改良が求められている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項1に記載の発光装置は、少なくとも発光層が窒化物半導体である発光素子と、該発光素子が発光する発光の少なくとも一部を吸収し波長変換して蛍光を発する無機蛍光体とを有する発光装置である。特に、発光素子からの発光スペクトルは主ピークとして360nmから390nm内にあり、無機蛍光体は赤外の蛍光を発し、 $\text{LiAlO}_2:\text{Fe}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 、 $\text{CdS}:\text{Ag}$ 、 $\text{GdAlO}_3:\text{Cr}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Cr}$ 、から選択される少なくとも一種の蛍光体である。

【0006】本発明の請求項2に記載の発光装置は、前記発光素子がn型窒化物系化合物半導体層と、p型窒化物系化合物半導体層との間に、ダブルヘテロ構造となりn型不純物を含む $\text{In}_\alpha\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ 層の活性層を有し、前記n型不純物濃度が $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 未満、前記 $\text{In}_\alpha\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ 層の α 値が0より大きく0.1以下、前記 $\text{In}_\alpha\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ 層の膜厚が100オングストローム以上、1000オングストローム以下の発光素子であることを特徴とする発光装置である。

【0007】本発明の請求項3に記載の発光装置は、前記発光素子がn型窒化物系化合物半導体層と、p型窒化物系化合物半導体層との間に、ダブルヘテロ構造となりn型不純物を含む $\text{In}_\delta\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$ 層の活性層を有し、前記不純物濃度が $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以上、前記 $\text{In}_\delta\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$ 層の δ 値が0より大きく0.1以下、前記 $\text{In}_\delta\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$ 層の膜厚が100オングストローム以上の発光素子であることを特徴とする発光装置である。

【0008】本発明の請求項4に記載の発光装置は、前記発光素子がAlを含有するGaN基板上にn型及びp型窒化物系化合物半導体を積層してなる発光装置である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明者は、種々の実験の結果、光エネルギーが非常に高い発光波長を発光する発光素子からの発光波長を蛍光物質によって変換させる発光装置

において、特定の発光素子及び特定の蛍光物質を選択することにより高輝度、長時間の使用時における発光効率低下や色ずれを防止し高輝度に発光できることを見出し本発明を成すに至った。

【0010】特に本発明の発光素子に用いられる窒化物系化合物半導体は、紫外光（発光波長の主ピークが360nmから390nm）を効率よく発光することができる。しかしながら蛍光物質から見ると励起光源の励起波長範囲が上述の如く極めて狭く、且つピーク性を持っている。そのため、発光装置の発光効率を向上させるためには選択された特定の発光素子及び特定の蛍光物質との組み合わせが必要となる。

【0011】即ち、発光装置に用いられる蛍光物質としては、

1. 耐光性に優れていることが要求される。特に、発光素子などの微小領域から強放射されるために発光素子に接して或いは近接して設けられた蛍光物質は、太陽光の約30倍から40倍にもおよぶ強照射強度にも十分耐える必要がある。

【0012】2. 発光効率を向上させるため、窒化物系化合物半導体からの発光波長に対して効率よく励起されること。

【0013】3. 励起によって効率よく発光可能なこと。

【0014】4. 発光素子近傍に配置される場合、温度特性が良好であること。

【0015】5. 発光ダイオードの利用環境に応じて耐候性があること

【0016】6. 発光素子などを損傷しないこと。

【0017】7. 色調が組成比或いは複数の蛍光物質の混合比で連続的に変化するなどの特徴を有することが求められる。

【0018】これらの条件を満たすものとして本発明は、発光素子として発光層に高エネルギーバンドギャップを有する窒化物系化合物半導体素子を、蛍光物質として本発明の無機蛍光体から選択される少なくとも一種を用いる。これにより発光素子から放出された高エネルギー光を長時間近傍で高輝度に照射した場合であっても発光色の色ずれや発光輝度の低下が極めて少ない発光装置とすることができる。

【0019】具体的な発光装置の一例として、チップタイプLEDを図1に示す。チップタイプLEDの筐体103内に窒化ガリウム系半導体を用いたLEDチップ102を半田105を用いてフリップチップボンド固定させてある。LEDチップ102の各電極と筐体に設けられた各電極104は固定され、それぞれ電氣的に接続させてある。本発明の無機蛍光体から選択される少なくとも一種をSiO₂と混合分散させたものを筐体の一部を構成するガラス106に塗布する。筐体上に封止用のガラスを配置させることでチップタイプLEDを構成させ

ることができる。このような発光ダイオードに電力を供給させることによってLEDチップ102を発光させることができる。LEDチップ102からの紫外光によって励起された蛍光物質からの発光による発光装置とすることができる。以下、本発明の構成部材について詳述する。

【0020】（蛍光物質）本発明に用いられる蛍光物質は、発光素子の紫外光により励起されて赤外光を発光する無機蛍光体である。具体的な蛍光物質としては、LiAlO₂:Fe、Al₂O₃:Cr、CdS:Ag、GdAlO₃:Cr、Y₃Al₅O₁₂:Cr、から選択される少なくとも一種の蛍光体である。

【0021】蛍光物質の分布は、蛍光物質を含有する部材、形成温度、粘度や蛍光物質の形状、粒径、粒度分布などを調整させることによって種々形成させることができる。したがって、使用条件などにより蛍光物質の分布濃度を、種々選択することができる。このような分布を分散性よく制御する目的で蛍光物質の平均粒径が0.2μmから0.7μmであることが好ましい。また、粒度分布が0.2<logシグマ<0.45であることが好ましい。

【0022】また、複数種の蛍光物質を利用する場合は、コーティング部及び／又はモールド部材などである硝子などの透光性無機部材や樹脂などの透光性有機部材中に複数の蛍光物質を混合させて形成させてもよいし、各蛍光物質ごとの多層膜として形成させてもよい。さらに、透光性無機部材である硝子などの内壁及び／又は外壁に蛍光物質をバインダーと共に塗布する。塗布後バインダーを焼却するなどによりバインダーを飛ばした蛍光物質に発光素子からの励起波長を照射させ発光させることもできる。

【0023】上記蛍光物質を用い、紫外光と赤外光の両方が発光可能な発光装置とすることで、両方の機能を合わせ持つ光センサーや、赤外光による加熱と紫外光による光硬化を同時に行うことができる樹脂等の硬化装置に応用することができる。一方、発光素子が発光し蛍光物質で変換されなかった光をピグメントなどにより吸収させることで蛍光物質からの蛍光のみを外部に放出させることもできる。

【0024】本発明に用いられる蛍光物質に加えて、発光素子が放出する紫外光の一部を吸収して効率良く発光する無機蛍光体としては、以下に示す蛍光体が挙げられる。

【0025】青色発光する無機蛍光体としては、(Sr, Ca, Ba, Mg)₅(PO₄)₃Cl:Eu、(Sr, Ca, Mg)₅(PO₄)₃Cl:Eu、(Ba, Ca)₅(PO₄)₃Cl:Eu、Sr₅(PO₄)₃Cl:Eu、Sr₃(PO₄)₂:Eu、(Sr, Mg)₂P₂O₇:Eu、Sr₂P₂O₇:Eu、Sr₂P₂O₇:Sn、Ba₂P₂O₇:Ti、(Sr, Ca)₁₀(PO₄)₆Cl₂・B₂

$O_3:Eu, (Sr, Mg)_3(PO_4)_2:Cu, 2SrO \cdot (P_2O_5 \cdot B_2O_3):Eu, (Ba, Mg)Si_2O_5:Eu, (Sr, Ba)Al_2Si_2O_8:Eu, Ba_3MgSi_2O_8:Eu, Sr_2Si_3O_8 \cdot 2SrCl_2:Eu, Zn_2SiO_4:Ti, BaAl_5O_{13}:Eu, BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, Mn, CaAl_2O_4:Eu, Nd, Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, SrMgAl_{10}O_{17}:Eu, BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, SrAl_4O_7:Eu, Dy, Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu, Dy, CaWO_4, CaWO_4:Pb, MgWO_4, ZnS:Ag, Ni, ZnS:Ag, Cl, ZnS:Ag, Cu, ZnS:Ag, Fe, Al, ZnS:Cu, Ag, Cl, ZnS:Cu, Au, Al, ZnS:Tm, ZnS:Pb, Cu, ZnS:Zn, ZnS:Zn, Ga, ZnGa_2O_4, Zn(S, Se):Ag, (Zn, Cd)S:Ag, Ni, (Zn, Cd)S:Ag, Al, Y_2SiO_5:M^1 (但し、M^1はTm、Ceより選択される少なくとも1種)、(Ca, Mg)SiO_3:Ti, CaF_2:Eu, M^2_2O_2S:Tm (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種)、M^2OX:Ce (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種であり、XはBr、Crより選択される少なくとも1種)、(M^2, M^3)TaO_4:Nb (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種であり、M^3はMg、Ca、Sr、Baより選択される少なくとも1種)、が挙げられる。$

【0026】緑色発光する無機蛍光体としては、BaAl_{12}O_{19}:Mn, Ca_{10}(PO_4)_6F_2:Sb, Mn, CeMgAl_{11}O_{19}:Tb, GdMgB_5O_{10}:Ce, Tb, La_2O_3 \cdot 0.2SiO_2 \cdot 0.9P_2O_5:Ce, Tb, MgAl_{11}O_{19}:Ce, Tb, Mn, MgGa_2O_4:Mn, SrAl_2O_4:Eu, SrAl_2O_4:Eu, Dy, Y_2O_3 \cdot Al_2O_3:Tb, Y_2SiO_5:Ce, Tb, YBO_3:Tb, Zn_2GeO_4:Mn, Sr_5(PO_4)_3F:Sb, BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu, Mn, ZnS:Au, Al, ZnS:Cu, Au, Al, ZnS:Cu, Cl, Zn(S, Se):Ag, (Zn, Cd)S:Ag, Cl, (Zn, Cd)S:Au, Al, (Zn, Cd)S:Au, Cu, Al, (Zn, Cd)S:Cu, Al, (Zn, Cd)S:Cu, Cl, (Zn, Cd)S:Ag, Ni, ZnO:Zn, M^2_2O_2S:Tb (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種)、M^2_2O_2S:Pr (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種)、M^2OX:Tb (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種であり、XはBr、Crより選択される少なくとも1種)、InBO_3:Tb, Li_5Zn_8Al_5(GeO_4)_4:Mn, SrGa_2S_4:Eu, Y_2(Si, Ge)O_5:Tb, Y_2SiO_5:Pr, Y_2SiO_5:Tb, Y_3Al_5O_{12}:C

r, Tb, Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Tb, Y_3Al_5O_{12}:Tb, YF_3:Er, Zn_2SiO_4:Mn, Zn_2SiO_4:Mn, Al, Zn_2SiO_4:Mn, As,

(M^2, M^3)TaO_4:Tb (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種であり、M^3はMg、Ca、Sr、Baより選択される少なくとも1種)、が挙げられる。

【0027】赤色発光する無機蛍光体としては、M^2BO_3:Eu (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種)、(Sr, Mg)_3(PO_4)_2:Sn, Mg_6As_2O_{11}:Mn, CaSiO_3:Pb, Mn, Cd_2B_2O_5:Mn, YVO_4:Eu, (Ca, Zn, Mg)_3(PO_4)_2:Sn, (Ce, Gd, Tb)MgB_5O_{10}:Mn, Mg_4FGGeO_6:Mn, Mg_4F(Ge, Si)O_6:Mn, SrTiO_3:Pr, Al, CaTiO_3:Eu, Gd_2O_3:Eu, (Gd, M^4)_2O_3:Eu (但し、M^4はY、La、Luより選択される少なくとも1種)、Gd_2O_2S:Eu, (Gd, M^4)_2O_2S:Eu (但し、M^4はY、La、Luより選択される少なくとも1種)、M^2_2O_2S:Eu, Mg, M^5 (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種であり、M^5はTi、Nb、Ta、Gaより選択される少なくとも1種)、MgF_2:Mn, (KF, MgF_2):Mn, (Zn, Be)_2SiO_4:Mn, Zn_3(PO_4)_2:Mn, (Zn, Ca)_3(PO_4)_2:Mn, (Zn, Cd)S:Ag, Cl, (Zn, Cd)S:Cu, Al, (Zn, Cd)S:Cu, Cl, (Zn, Mg)F_2:Mn, CaSiO_3:Pb, Mn, Cd_5Cl(PO_4)_3:Mn, InBO_3:Eu, MgGeO_4:Mn, MgSiO_3:Mn, SnO_2:Eu, YVO_4:Eu, ZrO_2:Eu, (M^2, M^3)TaO_4:Eu (但し、M^2はY、La、Gd、Luより選択される少なくとも1種であり、M^3はMg、Ca、Sr、Baより選択される少なくとも1種)、が挙げられる。

【0028】白色発光する無機蛍光体としては、3Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(F, Cl)_2:Sb, YVO_4:Dy, Y_2O_2S:Tb, Sm, (Zn, Cd)S:Au, Ag, Al、又は上記に示した各色発光の蛍光体の混合物から成る白色発光する混合蛍光体が挙げられる。

【0029】また、上記に示した蛍光体の混合物から成る混合蛍光体により、中間色を発光する無機蛍光体とすることができる。

【0030】例えば、本発明に用いられる赤外発光の無機蛍光体に加えて、上記に示した青色、緑色、赤色の各色発光の無機蛍光体を用いることにより、植物育成に必要な分光分布を有する発光装置を得ることができる。一般に、植物育成用の光源は、人間生活における照明用とは異なり、青色から赤外までの太陽光に近い分光分布が必要とされる。これは、植物の光合成反応の進行には、

照射光の量のほかに、照射光の分光分布が関連しており、植物栽培に用いる光源としては、分光分布が葉緑素合成スペクトルに類似していることが望ましいためである。

【0031】（発光素子）本発明に用いられる発光素子として、上記蛍光物質を効率良く励起できる窒化物系化合物半導体が挙げられる。発光素子は、MOCVD法やHVPE法等により基板上に窒化物系化合物半導体を形成させてある。窒化物系化合物半導体としては、 $In_{\alpha}Al_{1-\alpha}Ga_{1-\alpha-\beta}N$ （但し、 $0 \leq \alpha$ 、 $0 \leq \beta$ 、 $\alpha + \beta \leq 1$ ）を発光層として形成させてある。半導体の構造としては、MIS接合、PIN接合やpn接合などを有するホモ構造、ヘテロ構造あるいはダブルヘテロ構成のものが挙げられる。半導体層の材料やその混晶度によって発光波長を種々選択することができる。また、半導体活性層を量子効果が生ずる薄膜に形成させた単一量子井戸構造や多重量子井戸構造とすることもできる。

【0032】窒化物系化合物半導体を形成させる基板にはサファイアC面の他、R面、A面を主面とするサファイア、その他、スピネル（ $MgAl_2O_4$ ）のような絶縁性の基板の他、SiC（6H、4H、3Cを含む）、Si、ZnO、GaAs、GaN結晶等の材料を用いることができる。結晶性の良い窒化物系化合物半導体を比較的簡単に形成させるためにはサファイア基板（C面）を用いることが好ましく、サファイア基板との格子不整合を是正するためにバッファ層を形成することが望ましい。バッファ層は、低温で形成させた窒化アルミニウムや窒化ガリウムなどで形成させることができる。また、バッファ層はその上に形成する窒化物系化合物半導体の結晶性を左右するため2層以上で形成させても良い。

【0033】この場合、サファイア基板上に低温成長バッファ層、その上に第2のバッファ層とすることができる。低温成長バッファ層の上に接して成長させる第2のバッファ層はアンドープの窒化物系化合物半導体、特に好ましくはアンドープのGaNとすることが望ましい。アンドープGaNとするとその上に成長させるn型不純物をドーブした窒化物系化合物半導体の結晶性をより良く成長させることができる。この第2のバッファ層の膜厚は100オングストローム以上、10 μ m以下、さらに好ましくは0.1 μ m以上、5 μ m以下の膜厚で成長させることが望ましい。

【0034】また、第2のバッファ層はクラッド層ではなく、GaN基板を作製するための下地層とする場合、Al混晶比の v 値が0.5以下の $Al_vGa_{1-v}N$ （ $0 \leq v \leq 0.5$ ）とすることが好ましい。Al混晶比の v 値が0.5を超えると、結晶欠陥というよりもむしろ結晶自体にクラックが入りやすくなってしまふ。そのため、結晶成長自体が困難になる傾向にある。また膜厚は10 μ m以下に調整することがより好ましい。また、この第

2のバッファ層にSi、Ge等のn型不純物をドーブしても良い。

【0035】更に、本発明の発光素子は、発光スペクトルが主ピークとして360nmから390nmに発光可能なものであり、発光素子と蛍光体との光利用効率を高めるためには、Alを含有するGaN基板上にn型及びp型窒化物半導体を積層したものが好ましい。このようなAlを含有するGaN基板は、MOCVD法によってサファイア基板上に低温でGaNバッファ層を形成させる。次に、成膜温度を上げ、バッファ層上にGaNを成膜させる。続いてサファイア基板まで部分的にエッチングさせ、平面から見るとストライプ状のGaN層を露出させる。この上にHDVPE法によりGaNを厚膜で形成する。さらに、 SiO_2 をストライプ状に形成後、Alを含有させたGaNをMOCVD法によって形成する。Alを含有させたGaNまで研磨することで、Alを含有するGaN基板を形成させることができる。この基板を用いることにより、発光素子から放出される光の吸収を抑制し、発光装置全体の出力を上げることができる。

【0036】窒化物系化合物半導体を使用したpn接合を有する発光素子例としては、バッファ層上に、n型窒化ガリウムで形成した第1のコンタクト層、n型窒化アルミニウム・ガリウムで形成させた第1のクラッド層、Znなどp型不純物を添加させた窒化インジウム・ガリウムで形成した活性層、p型窒化アルミニウム・ガリウムで形成した第2のクラッド層、p型窒化ガリウムで形成した第2のコンタクト層を順に積層させた構成などとすることができる。

【0037】窒化ガリウム系半導体は、不純物をドーブしない状態でn型導電性を示す。発光効率を向上させるなど所望のn型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、n型ドーパントとしてSi、Ge、Se、Te、C等を適宜導入することが好ましい。一方、P型窒化ガリウム半導体を形成させる場合は、P型ドーパントであるZn、Mg、Be、Ca、Sr、Ba等をドーブさせる。窒化ガリウム系化合物半導体は、p型ドーパントをドーブしただけでは低抵抗化しにくいのでp型ドーパント導入後に、炉による加熱、低速電子線照射やプラズマ照射等によりp型化させることが好ましい。

【0038】特に、360～390nmの紫外域に発光させる場合は、n型窒化ガリウムと、p型窒化ガリウムとの間に、ダブルヘテロ構造とさせn型不純物濃度が $5 \times 10^{17}/cm^3$ 未満の窒化インジウム・ガリウム（ $In_{\alpha}Ga_{1-\alpha}N$ ）であつて、膜厚が100オングストローム以上1000オングストローム以下、 In の値 α は0より多く0.1以下とすることで高効率に発光することができる。なお、n型不純物とはSi、S、Ge、Seから選択される少なくとも一種である。膜厚として1000オングストローム以上、10000オングストローム

以下が好ましく、更に好ましくは、200オングストローム以上、800オングストローム以下、最も好ましくは250オングストローム以上、700オングストローム以下である。

【0039】同様に、n型窒化ガリウムと、p型窒化ガリウムとの間に、ダブルヘテロ構造とさせn型不純物濃度が $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上の窒化インジウム・ガリウム ($\text{In}_{\delta}\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$) であって、膜厚が100オングストローム以上、Inの値 δ は0より多く0.1以下とすることで360~390nmの紫外域において高効率に発光することができる。なお、n型不純物とはSi、S、Ge、Seから選択される少なくとも一種である。膜厚として100オングストローム以上が好ましく、更に好ましくは、200オングストローム以上である。いずれの場合も、活性層にAlを含有させることができる。

【0040】紫外域に高出力を有する発光素子としてGaNとすると、およそ365nmの発光を得ることができる。しかしながら、出力は非常に低くAlを含有させるとさらに出力が低下する傾向にある。これは、AlGaN、InAlNの結晶性によると推測される。AlGaN、InAlNなどを活性層にすると、バンドギャップエネルギーの関係からAl混晶比の高いクラッド層を形成する必要がある。Al混晶比の高いクラッド層は結晶性の良いものが得られにくい傾向にあるため、総合的にAlを含む窒化物系化合物半導体を活性層とすると発光素子の寿命が短くなる傾向にある。ところが、上述の紫外域を高出力に発光する発光素子は、GaN活性層に微量のInを含有させるだけで発光素子の出力が飛躍的に向上し、例えばInをわずかに含むGaNを活性層とすると、GaNよりも10倍以上出力が向上する。従って、 $\text{In}_{\alpha}\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ 、 $\text{In}_{\delta}\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$ の α 値、 δ 値とも0.1以下、好ましくは0.05以下、さらに好ましくは0.02以下、最も好ましくは0.01以下に調整する。なお、ここでInGaNとはAlを全く含まないのではなく拡散などにより生ずる、例えばInよりもAl含有量が少ない状態のAlをも含むものである。

【0041】さらに、本発明に利用される発光素子は、 $\text{In}_{\alpha}\text{Ga}_{1-\alpha}\text{N}$ 、 $\text{In}_{\delta}\text{Ga}_{1-\delta}\text{N}$ を含有する活性層に接して、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < X \leq 0.4$) である窒化物系化合物半導体を有しても良い。この $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層は活性層の2つの主面のうち、いずれか一方に接していれば良く、必ずしも両方に接している必要はない。このような $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ のX値は $0 < X \leq 0.4$ の範囲が好ましく、 $0 < X \leq 0.2$ の範囲がより好ましく、 $0 < X \leq 0.1$ の範囲が最も好ましい。

【0042】0.4よりも大きいと $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層中にクラックが入りやすい傾向にある。クラックが入るとその上に他の半導体を積層して素子構造を形成することが難しくなる傾向にある。 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の膜厚は0.

5 μm 以下、さらに好ましくは0.3 μm 以下、最も好ましくは0.1 μm 以下の膜厚で形成する。0.5 μm を越えるとAl混晶比を少なくしても、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 中にクラックが入りやすくなる傾向にあるからである。

【0043】Alの混晶比が特定の範囲にある窒化物系化合物半導体層を活性層の両主面側に接して形成した場合、それらの窒化物系化合物半導体層の膜厚が互いに異なることが望ましい。n層側の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 層を薄くした方が出力が向上しやすい傾向にあった。なおn層側、p層側の $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の窒化物系化合物半導体は異なるAl混晶比を有していても良い。

【0044】さらにまた、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < X \leq 0.4$) である窒化物系化合物半導体よりも活性層から離れた位置に $\text{In}_s\text{Ga}_{1-s}\text{N}$ ($0 \leq s < 0.1$, $j > s$, $m > s$) 若しくは $\text{Al}_t\text{Ga}_{1-t}\text{N}$ ($0 < t \leq 0.4$) である窒化物系化合物半導体を有することもできる。この窒化物系半導体はGaNが好適に用いられる。なお、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の窒化物系化合物半導体層と同様に、n層内、p層内のいずれか一方に形成されていれば良く、必ずしも両方に形成されている必要はない。In $_s$ Ga $_{1-s}$ N、若しくはAl $_t$ Ga $_{1-t}$ Nの膜厚は特に限定するものではないが、n層側に形成する場合には10 μm 以下、さらに好ましくは8 μm 以下に調整する。一方、p層側に形成する場合にはn層側よりも薄く形成することが望ましく、2 μm 以下、さらに好ましくは1 μm 以下の膜厚で形成する。なお、In $_s$ Ga $_{1-s}$ N、若しくはAl $_t$ Ga $_{1-t}$ Nは同一導電側の層に複数あっても良い。

【0045】また、n層側、またはp層側の少なくとも一方に、バンドギャップエネルギーの小さなGaN層とバンドギャップエネルギーの大きなAl $_u$ Ga $_{1-u}$ N ($0 < u \leq 1$) 層とが積層された超格子構造よりなる窒化物系半導体層を有してもよい。Al $_u$ Ga $_{1-u}$ Nは活性層に接して形成しても良いし、また活性層から離れた位置に形成しても良い。好ましくは活性層から離れた位置に形成して、キャリア閉じ込めとしてのクラッド層、若しくは電極を形成するためのコンタクト層として形成することが望ましい。このAl $_u$ Ga $_{1-u}$ Nは同じく同一導電側の層に複数あっても良い。

【0046】超格子構造とする場合、GaN層及びAl $_u$ Ga $_{1-u}$ N層の膜厚は100オングストローム以下、さらに好ましくは70オングストローム以下、最も好ましくは50オングストローム以下に調整する。100オングストロームより厚いと、超格子層を構成する各半導体層が弾性歪み限界以上の膜厚となり、膜中に微少なクラック、あるいは結晶欠陥が入りやすい傾向にある。また、膜厚の下限は特に限定せず1原子以上であればよい。Al $_u$ Ga $_{1-u}$ Nを超格子の構成層とすると、膜厚の厚いものに比較して、Al混晶比の高いものでもクラックが入りにくい。これはAl $_u$ Ga $_{1-u}$ N層を弾性臨界膜

厚以下の膜厚で成長させていることによる。さらに、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ と GaN とは同一温度で成長できるため、超格子としやすい。一方が、 InGaN であると成長雰囲気も変えなければならず、 AlGaIn と InGaIn とで超格子を構成することは、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ と GaN とで超格子層を作る場合に比較して難しい。

【0047】 GaN 層及び $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 層とを有する超格子層が光閉じ込め層、及びキャリア閉じ込め層としてクラッド層を形成する場合、活性層の井戸層よりもバンドギャップエネルギーの大きい窒化物系化合物半導体を成長させる必要がある。バンドギャップエネルギーの大きな窒化物系化合物半導体層とは、即ち Al の混晶比の高い窒化物系化合物半導体である。 Al の混晶比の高い窒化物系化合物半導体を厚膜で成長させると、クラックが入りやすくなり結晶成長が非常に難しい。

【0048】しかしながら超格子層にすると、超格子層を構成する単一層を Al 混晶比の多少高い層としても、弾性臨界膜厚以下の膜厚で成長させているのでクラックが入りにくい。そのため、 Al の混晶比の高い層を結晶性良く成長できることにより、光閉じ込め、キャリア閉じ込め効果が高くなり、 LD では閾値電圧、 LED では V_f （順方向電圧）を低下させることができる。

【0049】更に、超格子層にはその超格子層の導電型を決定する不純物がドーピングされており、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 層と GaN 層との n 型不純物濃度が異なる変調ドーピングとすることができる。例えば一方の層の n 型不純物濃度を小さく、好ましくは不純物をドーピングしない状態（アンドープ）として、もう一方を高濃度にドーピングすると、閾値電圧、 V_f 等を低下させることができる。これは不純物濃度の低い層を超格子層中に存在させることにより、その層の移動度が大きくなり、また不純物濃度が高濃度の層も同時に存在することにより、キャリア濃度が高いままで超格子層が形成できることによる。不純物濃度が低い移動度の高い層と、不純物濃度が高いキャリア濃度が高い層とが同時に存在することにより、キャリア濃度が高く、移動度も大きい層が形成される。そのため閾値電圧、 V_f が低下すると推察される。

【0050】バンドギャップエネルギーの大きな窒化物系化合物半導体に高濃度に不純物をドーピングした場合、この変調ドーピングにより高不純物濃度層と、低不純物濃度層との間に二次元電子ガスができ、この二次元電子ガスの影響により抵抗率が低下すると推察される。例えば、 n 型不純物がドーピングされたバンドギャップの大きな窒化物系化合物半導体と、バンドギャップが小さいアンドープの窒化物系化合物半導体とを積層した超格子層では、 n 型不純物を添加した層と、アンドープの層とのヘテロ接合界面で、障壁層側が空乏化しバンドギャップの小さい層側の厚さ前後の界面に電子（二次元電子ガス）が蓄積する。

【0051】この二次元電子ガスがバンドギャップの小

さい側にできるので、電子が走行するときに不純物による散乱を受けないため、超格子の電子の移動度が高くなり抵抗率が低下する。なお p 側の変調ドーピングも同様に二次元正孔ガスの影響によると推察される。また p 層の場合、 AlGaIn は GaIn に比較して抵抗率が高い。そこで AlGaIn の方に p 型不純物を多くドーピングすることにより抵抗率が低下するために、超格子層の実質的な抵抗率が低下するので発光素子を作製した場合に、閾値が低下する傾向にあると推察される。また、抵抗率が下がることにより、電極とのオーミックが得やすくなる。また、膜中のシリーズ抵抗も小さくなり閾値電圧、 V_f の低い発光素子が得られる。

【0052】一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物系化合物半導体層に高濃度に不純物をドーピングした場合、以下のような作用があると推察される。例えば $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 層と GaN 層に p 型不純物である Mg を同量でドーピングした場合、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 層では Mg のアクセプター準位の深さが大きく、活性化率が小さい。一方、 GaN 層のアクセプター準位の深さは $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 層に比べて浅く、 Mg の活性化率は高い。例えば Mg を $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドーピングすると GaN では $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度が得られるのに対し、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ では $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 程度のキャリア濃度しか得られない。

【0053】そこで $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}/\text{GaN}$ とで超格子層とし、高キャリア濃度が得られる GaN 層の方に多く不純物をドーピングする。これにより高キャリア濃度の超格子層が得られる。しかも超格子構造としているためトンネル効果でキャリアは不純物濃度の少ない $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 層を移動する。そのため実質的にキャリアは $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 層の作用は受けず、 $\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x\text{N}$ 層はバンドギャップエネルギーの高いクラッド層として作用する。バンドギャップエネルギーの小さな方の窒化物系化合物半導体層に不純物を多くドーピングしても、 LD 、 LED の閾値を低下させる上で非常に効果的である。なおこの説明は p 型層側に超格子を形成する例について説明したが、 n 層側に超格子を形成する場合においても、同様の効果がある。

【0054】バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体に n 型不純物を多くドーピングする場合、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体への好ましいドーピング量としては、 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ の範囲である。 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ よりも少ないと、バンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体との差が少なくなって、キャリア濃度の大きい層が得られにくい傾向にある。また $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ よりも多いと、発光素子自体のリーク電流が多くなりやすい傾向にある。一方、バンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体の n 型不純物濃度はバンドギ

ギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体よりも少なければ良く、好ましくは $1/10$ 以上少ない方が望ましい。最も好ましくはアンドープとすると最も移動度の高い層が得られるが、膜厚が薄いため、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体側から拡散してくる n 型不純物があると考えられる。そのため、 n 型不純物の量は $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以下が望ましい。 n 型不純物としては Si 、 Ge 、 Se 、 S 、 O 等の周期律表第IVB族、VIB族元素を選択することができる。より好ましくは Si 、 Ge 、 S を n 型不純物とすることができる。この作用は、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体層に n 型不純物を少なくドーピングして、バンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体層に n 型不純物を多くドーピングする場合も同様である。

【0055】以上、超格子層に不純物を好ましく変調ドーピングする場合について述べたが、バンドギャップエネルギーが大きい窒化物系化合物半導体層とバンドギャップエネルギーが小さい窒化物系化合物半導体層との不純物濃度を等しくすることもできる。

【0056】上述の超格子層が p 側層に形成されていると、超格子構造が発光素子に与える作用は、超格子に n 側層の作用と同じであるが、さらに n 層側に形成した場合に加えて次のような作用がある。即ち、 p 型窒化物系化合物半導体は n 型窒化物系化合物半導体に比べて、通常抵抗率が2桁以上高い。そのため超格子層を p 層側に形成することにより、 V_f の低下が顕著に現れる。

【0057】窒化物系化合物半導体は p 型結晶が非常に得られにくい半導体であることが知られている。 p 型結晶を得るため p 型不純物をドーピングした窒化物系化合物半導体層をアニーリングして、水素を除去する技術が知られている。しかし p 型が得られたといっても単にアニーリングしただけでは、その抵抗率は数 $\Omega \cdot \text{cm}$ 以上もある場合がある。そこで、 p 型層を超格子層とすることにより結晶性が良くなる。そのため抵抗率が1桁以上低下するため V_f の低下が現れやすい。

【0058】超格子層である上述の窒化物系化合物半導体層が p 側層に形成されている場合、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体層とバンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体層との p 型不純物濃度が異なり、一方の層の不純物濃度を大きく、もう一方の層の不純物濃度を小さくする。超格子の n 側層と同様に、バンドギャップエネルギーの大きな窒化物系化合物半導体層の方の p 型不純物濃度を大きくして、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物系化合物半導体層の方の p 型不純物濃度を小さく、好ましくはアンドープとすると、閾値電圧、 V_f 等を低下させることができる。またその逆でも良い。つまりバンドギャップエネルギーの大きな窒化物系化合物半導体層の p 型不純物濃度を小さくして、バンドギャップエネルギーの小さ

な窒化物系化合物半導体層の p 型不純物濃度を大きくしても良い。理由は先に述べたとおりである。

【0059】超格子層とする場合、 p 型不純物の好ましいドーピング量としては $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ 、さらに好ましくは $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3 \sim 5 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ の範囲である。 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ よりも少ないと、他の窒化物系化合物半導体層との差が少なくなつて、キャリア濃度の大きい層が得られにくい傾向にある。また、 $1 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ よりも多いと結晶性が悪くなる傾向にある。一方、バンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体の p 型不純物濃度はバンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体よりも少なければ良く、好ましくは $1/10$ 以上少ない方が望ましい。最も好ましくはアンドープとすると最も移動度の高い層が得られるが、膜厚が薄いため、バンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体側から拡散してくる p 型不純物が考えられるため、 p 型不純物の量は $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ 以下が望ましい。 p 型不純物としては Mg 、 Zn 、 Ca 、 Be 等の周期律表第IIA族、IIB族元素が好ましく、より好ましくは Mg 、 Ca 等である。この作用は、バンドギャップエネルギーが大きい窒化物系化合物半導体層に p 型不純物を少なくドーピングして、バンドギャップエネルギーが小さい窒化物系化合物半導体層に p 型不純物を多くドーピングする場合も同様である。

【0060】超格子を構成する窒化物系化合物半導体は、不純物が高濃度にドーピングされる層が厚さ方向に対し半導体層中心部近傍の不純物濃度が大きく、両端部近傍の不純物濃度が小さい（好ましくはアンドープ）とすることがより望ましい。具体的には、 n 型不純物として Si をドーピングした AlGaIn と、アンドープの GaIn 層とで超格子層を形成した場合、 AlGaIn は Si をドーピングしているのでドナーとして電子を伝導帯に出すが、電子はポテンシャルの低い GaIn の伝導帯に落ちる。 GaIn 結晶中にはドナー不純物をドーピングしていないので、不純物によるキャリアの散乱を受けない。そのため電子は容易に GaIn 結晶中を動くことができ、実質的な電子の移動度が高くなる。これは前述した二次元電子ガスの効果と類似しており、電子横方向の実質的な移動度が高くなり、抵抗率が小さくなる。さらに、バンドギャップエネルギーの大きい AlGaIn の中心領域に n 型不純物を高濃度にドーピングすると効果はさらに大きくなる。即ち GaIn 中を移動する電子によつては、 AlGaIn 中に含まれる n 型不純物イオン（この場合 Si ）の散乱を多少とも受ける。しかし AlGaIn 層の厚さ方向に対して両端部をアンドープとすると Si の散乱を受けにくくなるので、さらにアンドープ GaIn 層の移動度が向上するのである。作用は若干異なるが、 p 層側のバンドギャップエネルギーが大きな窒化物系化合物半導体とバンドギャップエネルギーが小さな窒化物系化合物半導体とで超格子を構成した場合も類似した効果があり、バンドギャップ

エネルギーの大きい窒化物系化合物半導体の中心領域に、p型不純物を多くドーブし、両端部を少なくするか、あるいはアンドープとすることが望ましい。一方、バンドギャップエネルギーの小さな窒化物系化合物半導体にn型不純物を多くドーブした層を、前述した不純物濃度の構成とすることもできる。

【0061】絶縁性基板を用いた発光素子の場合、絶縁性基板の一部を除去する、或いは半導体表面側からp型及びn型用の電極面をとるためにp型半導体及びn型半導体の露出面をエッチングなどによりそれぞれ形成させる。各半導体層上にスパッタリング法や真空蒸着法などによりAu、Alやそれら合金を用いて所望の形状の各電極を形成させる。発光面側に設ける電極は、全被覆せずに発光領域を取り囲むようにパターンニングするか、或いは金属薄膜や金属酸化物などの透明電極を用いることができる。なお、p型GaNと好ましいオーミックが得られる電極材料としては、Ni、Pt、Pd、Ni/Au、Pt/Au、Pd/Au等が好適に挙げることができる。n型GaNと好ましいオーミックが得られる電極材料としてはAl、Ti、W、Cu、Zn、Sn、In等の金属若しくは合金等が好適に挙げることができる。このように形成された発光素子をそのまま利用することもできるし、個々に分割してLEDチップやLD素子の如き構成とし使用してもよい。

【0062】LEDチップやLD素子として利用する場合は、形成された半導体ウェハー等をダイヤモンド製の刃先を有するブレードが回転するダイシングソーにより直接フルカットするか、又は刃先幅よりも広い幅の溝を切り込んだ後（ハーフカット）、外力によって半導体ウェハーを割る。あるいは、先端のダイヤモンド針が往復直線運動するスクライバーにより半導体ウェハーに極めて細いスクライブライン（経線）を例えば碁盤目状に引いた後、外力によってウェハーを割り半導体ウェハーからチップ状にカットする。このようにして窒化ガリウム系化合物半導体であるLEDチップなどの発光素子を形成させることができる。

【0063】以下、本発明の実施例について説明するが、本発明は具体的実施例のみに限定されるものではないことは言うまでもない。

【0064】

【実施例】（実施例1）LEDチップの発光層が少なくとも窒化ガリウム系化合物半導体として活性層がIn_{0.01}Ga_{0.99}Nであり、主発光ピークが368nmのLEDチップを用いる。LEDチップは、洗浄させたサファイア基板上にTMG（トリメチルガリウム）ガス、TMI（トリメチルインジウム）ガス、窒素ガス及びドーパントガスをキャリアガスと共に流し、MOCVD法で窒化ガリウム系化合物半導体を成膜させることにより形成させる。ドーパントガスとしてSiH₄とCp₂Mgと、を切り替えることによって形成させてある。サファ

イヤ基板上に低温で形成させた窒化ガリウム半導体であるバッファ層と、n導電性を有する窒化ガリウム半導体であるコンタクト層、n型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層と、p型導電性を有する窒化ガリウムアルミニウム半導体であるクラッド層、p型導電性を有するコンタクト層との間にInGaNの活性層を形成しpn接合を形成させる。（なお、p型コンタクト層は、活性層側に不純物であるMgの拡散がなされないようにp型クラッド層上の低不純物濃度の窒化ガリウム層と、電極と接触する高不純物濃度の窒化ガリウム層とを設けてある。また、活性層を400オングストロームの膜厚で成長させる。p型導電性を有する半導体は、成膜後400℃以上でアニールさせてある。）エッチングによりpn各半導体表面を露出させた後、スパッタリング法により各電極をそれぞれ形成させる。こうして出来上がった半導体ウェハーをスクライブラインを引いた後、外力により分割させ発光素子としてLEDチップを形成させる。

【0065】銀メッキした銅製リードフレームの先端にカップを有するマウント・リードにLEDチップをエポキシ樹脂でダイボンディングする。LEDチップの各電極とマウント・リード及びインナー・リードと、をそれぞれ金線でワイヤーボンディングし電気的導通を取る。

【0066】LiAlO₂:Fe無機蛍光体を次のようにして作製する。Al(OH)₃156.0g、Li₂CO₃73.9g及びFe(NO₃)₃・9H₂O4.85gをボールミルにより十分に混合し、混合原料を得る。これをアルミナルツボに入れ、空気中で1250℃、2時間焼成する。焼成品を粉碎し、篩を通してLiAlO₂:Fe無機蛍光体を得る。得られた蛍光体は赤外に発光し、発光スペクトルのピーク波長は746nmである。発光スペクトルを図3に示す。

【0067】この蛍光体50重量部をマウント・リード上のカップ内に入れる。ゾルゲル法を用いて蛍光物質をTiO₂層に閉じこめる。こうしてLEDチップ上に蛍光物質が含有されたコーティング部が形成される。その後、さらにLEDチップや蛍光物質を外部応力、水分及び塵芥などから保護する目的で各リードと絶縁を採りつつガラスレンズを金属枠ではめ込みN₂でパージしたキャントタイプの発光ダイオードを形成させる。

【0068】さらに耐侯試験として温度25℃60mA通電、温度25℃20mA通電、温度60℃90%RH下で20mA通電の各試験においても500時間経過後においても蛍光物質に起因する変化は観測されない。

【0069】（実施例2）発光素子を以下の工程により形成させる。サファイア基板（C面）を、反応容器内において水素雰囲気中、1050℃で表面のクリーニングを行う。続いて、水素雰囲気中、510℃で、アンモニアとTMG（トリメチルガリウム）を用い、サファイア基板上にGaNよりなる低温成長バッファ層を約200

オングストロームの膜厚で成長させる。低温バッファ層成長後、1050℃で、TMG及びアンモニアを用い、アンドープGaN層よりなる第2のバッファ層を1μmの膜厚で成長させる。

【0070】1050℃で原料ガスとしてTMG、アンモニア及びシラン(SiH₄)を用い、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたn型GaNよりなるn側コンタクト層を2μmの膜厚で成長させる。

【0071】1050℃でTMG、TMA(トリメチルアルミニウム)アンモニア及びシランを用い、n側クラッド層をアンドープのGaN層、50オングストロームと、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.1}Ga_{0.9}N層50オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚300オングストロームの超格子構造として成長させる。

【0072】窒素雰囲気中、700℃でTMI、TMG、アンモニアを用い、n型不純物濃度が $5 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 未満となるノンドープIn_{0.05}Ga_{0.95}Nよりなる活性層を400オングストロームの膜厚で成長させる。

【0073】水素雰囲気中、1050℃でTMG、TMA、アンモニア、Cp2Mg(シクロペンタジエニルマグネシウム)を用い、p側クラッド層をアンドープのGaN層50オングストロームと、Mgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたAl_{0.1}Ga_{0.9}N層50オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚600オングストロームの超格子構造として成長させる。

【0074】続いて、TMG、アンモニア、Cp2Mgで、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたGaNよりなるp側コンタクト層を0.12μmの膜厚で成長させる。

【0075】成長終了後、窒素雰囲気中、ウェーハを反応容器内において、700℃でアニーリングを行い、p型層をさらに低抵抗化した後、ウェーハを反応容器から取り出し、最上層のp側コンタクト層の表面に所定の形状のマスクを形成し、RIE(反応性イオンエッチング)装置でp側コンタクト層側からエッチングを行い、n側コンタクト層の表面を露出させる。

【0076】エッチング後、最上層にあるp側コンタクト層のほぼ全面に膜厚200オングストロームのNiとAuを含む透光性のp電極と、そのp電極の上にボンディング用のAuよりなるパッド電極を0.2μmの膜厚で形成する。一方エッチングにより露出させたn側コンタクト層の表面にはWとAlを含むn電極を形成する。最後にp電極の表面を保護するためにSiO₂よりなる絶縁膜を形成した後、ウェーハをスクライブにより分離して350μm角の発光素子とする。順方向電圧20mAにおいて、およそ378nmの発光を示し、Vfは3.3V、出力は5mWを示す。

【0077】上述の発光素子とAl₂O₃:Cr無機蛍光体とした以外は実施例1と同様にして発光装置を形成さ

せる。

【0078】(実施例3)実施例2において活性層をSiを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープ、膜厚が500オングストロームであるIn_{0.05}Ga_{0.95}N層とした他は実施例2と同様にして発光装置を作製する。実施例2と同様の発光特性を示す。

【0079】(実施例4)実施例2において、発光素子をn側クラッド層をアンドープのAl_{0.1}Ga_{0.9}N層50オングストロームと、Siを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたGaN層50オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚300オングストロームの超格子構造とし、さらにp側クラッド層をアンドープのAl_{0.1}Ga_{0.9}N層50オングストロームと、Mgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたGaN層50オングストロームとを交互に積層してなる総膜厚600オングストロームの超格子構造とする。

【0080】上述の発光素子とCdS:Ag無機蛍光体とした以外は実施例2と同様にして発光装置を形成させる。

【0081】(実施例5)発光素子として活性層がIn_{0.05}Ga_{0.95}Nであり、主発光ピークが368nmのLD素子を用いる。

【0082】サファイア基板の上に、GaNよりなる低温成長バッファ層、アンドープGaN層よりなる第2のバッファ層、第2のバッファ層の表面にストライプ幅20μm、ストライプ間隔(窓部)5μmのSiO₂よりなる保護膜を0.1μmの膜厚で、ストライプがGaNの(11-00)方向に平行になるように形成する。保護膜形成後、Al含有のGaNよりなるGaN層を10μmの膜厚で成長させAl含有のGaN基板を形成させる。GaN基板上にSiを $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 以上ドープしたn型GaNよりなるn側コンタクト層、Siを $5 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ドープしたIn_{0.1}Ga_{0.9}Nよりなるクラッド防止層、次にSiを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたn型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nよりなる層を40オングストロームと、アンドープのGaN層を40オングストロームの膜厚で成長させ、これらの層を交互に、それぞれ100層ずつ積層した、総膜厚0.8μmの超格子よりなるn側クラッド層を成長させる。

【0083】アンドープAl_{0.05}Ga_{0.95}Nよりなるn側光ガイド層、アンドープIn_{0.01}Ga_{0.99}Nよりなる活性層、Mgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nであるp側キャップ層、Al_{0.01}Ga_{0.99}Nであるp側光ガイド層を形成させる。

【0084】次に、Mgを $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ドープしたp型Al_{0.2}Ga_{0.8}N層、アンドープGaNを40オングストロームとを交互に積層成長した総膜厚0.8μmの超格子構造よりなるp側クラッド層を形成させる。

【0085】最後に、p側クラッド層の上に、Mgを $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ドープしたp型GaNよりなるp側コン

タクト層を形成させる。

【0086】以上のようにして窒化物系化合物半導体を成長させたウェーハをアニーリングを行いp型不純物をドーパした層をさらに低抵抗化させた後、最上層のp側コンタクト層と、p側クラッド層とをエッチングして、活性層よりも上部にある層をストライプ状のリッジ形状とする。

【0087】次に、n側コンタクト層の表面を露出させ、TiとAlよりなるn電極をストライプ状に形成する。一方p側コンタクト層のリッジ最表面にはNiとAuよりなるp電極をストライプ状に形成する。

【0088】p電極と、n電極との間に露出した窒化物系化合物半導体の表面にSiO₂よりなる絶縁膜を形成し、絶縁膜を介してp電極と電氣的に接続したpパッド電極を形成する。

【0089】以上のようにして、n電極とp電極とを形成したウェーハを研磨装置に移送し、窒化物系化合物半導体を形成していない側のサファイア基板をラッピングし、除去する。ラッピング後、さらに細かい研磨剤で1μmポリシングして基板表面を鏡面状とし、Au/Snで全面をメタライズする。

【0090】その後、Au/Sn側をスクライブして、ストライプ状の電極に垂直な方向でバー状に劈開し、劈開面に共振器を作製する。共振器面にSiO₂とTiO₂よりなる誘電体多層膜を形成し、最後にp電極に平行な方向で、バーを切断してレーザチップとする。次にチップをフェースアップ（基板とヒートシンクとが対向した状態）でヒートシンクに設置した。形成されたLDは、室温において、閾値電流密度2.0kA/cm²、閾値電圧4.0Vで、発振波長368nmの連続発振が確認される。

【0091】このような発光素子からの紫外レーザーをスクリーン上にバインダーと共に塗布させたY₃Al₅O₁₂:Cr無機蛍光体に照射できるよう光学的に接続させる。スクリーン上には紫外線を発光する発光素子からの光を更にレンズで集光させて投影させてある。集光された紫外光を偏向ミラーにより走査させスクリーニングすることで所望の画像を得ることができる。この場合においても蛍光物質が劣化することなく高輝度に赤外発光する。

【0092】また、蛍光物質として、赤外に発光する上記Y₃Al₅O₁₂:Cr無機蛍光体に代えて、青色、緑色、赤色、白色、又は中間色に発光する無機蛍光体を用

いることができる。この場合も同様に色ずれ、発光効率の低下の少ない発光装置とすることができる。

【0093】

【発明の効果】本発明の構成とすることにより高出力の窒化物系化合物半導体の発光素子と、本発明の無機蛍光体から選択される少なくとも一種とを利用した発光装置とすることにより窒化ガリウム系化合物半導体から放出された紫外光を効率よく蛍光物質によって変換させつつ、高輝度且つ長時間の使用によっても色むら、輝度の低下が極めて少ない高発光効率の発光装置とすることができる。また、蛍光物質が短波長の励起波長により励起されより長波長を発光するため、発光素子からの発光量に比例して発光装置から蛍光物質の光が放出されることとなる。

【0094】特に、紫外光と赤外光の両方が発光可能な発光装置とすることで、両方の機能を合わせ持つ光センサーや、赤外光による加熱と紫外光による光硬化を同時に行うことができる樹脂等の硬化装置に応用することができる。また、可視光も含めて発光可能な発光装置とすることにより、植物育成用発光装置等への利用が期待される。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の発光装置の模式的断面図である。

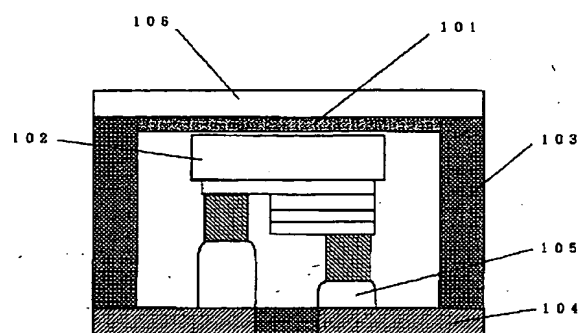
【図2】図2は、本発明の別の発光装置の模式的断面図である。

【図3】図3は、本発明の実施例1に使用される蛍光物質の発光スペクトル例を示した図である。

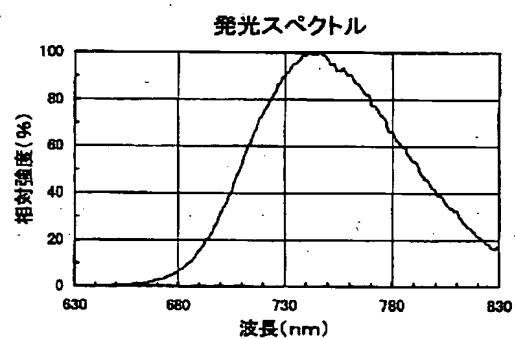
【符号の説明】

- 101、201・・・蛍光物質が含有されたコーティング部
- 102、202・・・発光素子
- 103・・・筐体
- 104・・・筐体に設けられた電極
- 105・・・半田
- 106・・・ガラス
- 203・・・導電性ワイヤー
- 204・・・透光性無機部材となる低融点ガラス
- 205・・・マウント・リード
- 206・・・インナー・リード
- 207・・・パッケージ
- 208・・・絶縁封止剤としての低融点ガラス

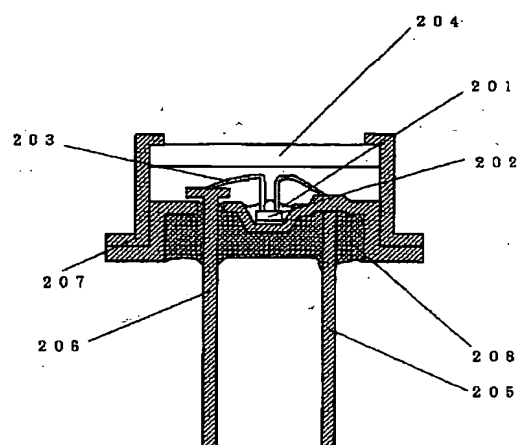
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C09K 11/64
11/80

識別記号

CPM
CPM

F I

C09K 11/64
11/80

テーマコード (参考)

CPM
CPM

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.